



Original document

TRIFLUOROMETHYLBENZENE DERIVATIVE AND LIQUID CRYSTAL COMPOSITION

Publication number: JP8040953

Publication date: 1996-02-13

Inventor: TSUCHIYA KAZUHIKO; SUZUKI KENJI; KUROIWA KENJI

Applicant: KANTO KAGAKU

Classification:

- international: G02F1/19; C07C22/08; C07C25/18; C07C43/174; C07C43/225; C07C69/63; C07C69/76; C07C69/94; C09K19/12; C09K19/30; C09K19/44; C09K19/46; G02F1/01; C07C22/00; C07C25/00; C07C43/00; C07C69/00; C09K19/10; C09K19/30; C09K19/44; C09K19/46; (IPC1-7): C07C22/08; C07C25/18; C07C43/174; C07C43/225; C07C69/63; C07C69/76; C07C69/94; C09K19/12; C09K19/30; C09K19/44; C09K19/46; G02F1/19

- european:

Application number: JP19940211660 19940803

Priority number(s): JP19940211660 19940803

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)**Abstract of JP8040953**

PURPOSE: To obtain a new compound, useful as a composition component for a nematic liquid crystal display element or a ferroelectric liquid crystal display element and excellent in chemical stability. **CONSTITUTION:** This compound is expressed by formula I [R<1> is a 1-14C alkyl or alkoxyalkyl; R<1> is a 1-14C alkyl; A is formula II, etc., (L<1> and L<2> are each H or F); Y is a single bond, O, etc.; Z is a single bond or O; X is H, F, etc.], e.g. 3-trifluoromethyl-3'-fluoro-4,4"-dioctyloxyterphenyl. The compound of formula I is obtained by lithiating a compound of formula III with C₄H₄Li, then reacting the resultant compound with B(OCH₃)₃, treating the prepared boric acid ester derivative with aqueous hydrogen peroxide, thereby providing a compound of formula IV and then etherifying or esterifying the compound of formula IV. Since the obtained compound has an especially great negative DELTAepsilon, the composition is useful as a host material in a tau-V_{min} mode method or a liquid crystal material such as a ferroelectric liquid crystal composition according to a high-frequency superposition method or an electrically controlled birefringence mode (ECB) type nematic liquid crystal composition.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-40953

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 C 22/08

9546-4H

25/18

43/174

43/225

D 7419-4H

C 7419-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-211660

(22)出願日

平成6年(1994)8月3日

(71)出願人 591045677

関東化学株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号

(72)発明者 土屋 和彦

埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内

(72)発明者 鈴木 賢治

埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内

(72)発明者 黒岩 健次

埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 安田 有三

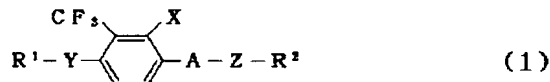
(54)【発明の名称】 トリフルオロメチルベンゼン誘導体および液晶組成物

(57)【要約】

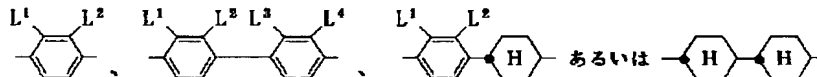
(修正有)

【目的】ネマチック液晶表示素子用あるいは強誘電性液晶表示素子用の組成成分として有用で、かつ、化学的安定性に優れたトリフルオロメチルベンゼン環を有する新規な液晶性化合物並びにそれらの液晶性化合物の1種以上を含有する液晶組成物を提供する。

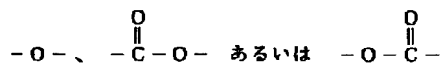
*【構成】一般式



(R¹ はC 1 ~ 1 4 のアルキル基あるいはアルコキシアルキル基、R² はC 1 ~ 1 4 のアルキル基を、Aは



を、L¹、L²、L³、L⁴ は独立に水素またはフッ素原子を、Yは単結合、



を、Zは単結合または-O-を、Xは水素またはフッ素原子を表す。ただしXが水素原子の場合L¹、L²、L

³、L⁴ の中の1つ以上はフッ素原子を表し、Aがシクロヘキサン環を含む構造の場合Zは単結合を表し、R¹ がアルコキシアルキル基の場合Yは単結合を表す)のトリフルオロメチルベンゼン誘導体およびその誘導体の1種以上を含有する液晶組成物。

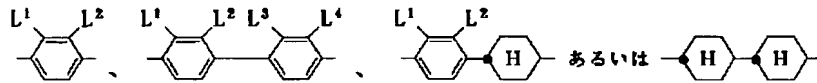
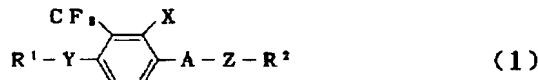
1

2

【特許請求の範囲】

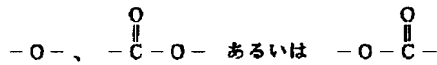
【請求項1】 一般式

【化1】

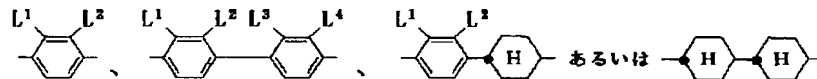


を表わし、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 はそれぞれ独立に水素原子あるいはフッ素原子を表し、Yは単結合、

【化3】

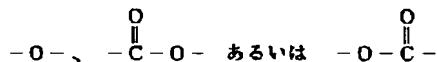


を表し、Zは単結合あるいは $-\text{O}-$ を表し、Xは水素原子あるいはフッ素原子を表す。ただし、Xが水素原子である場合、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 の中の少なくともいずれか1つはフッ素原子を表し、Aがシクロヘキサン環を含む構造である場合、Zは単結合を表し、 R^1 がアルコキシアルキル基である場合、Yは単結合を表す) で表す。



を表わし、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 はそれぞれ独立に水素原子あるいはフッ素原子を表し、Yは単結合、

【化6】



を表し、Zは単結合あるいは $-\text{O}-$ を表し、Xは水素原子あるいはフッ素原子を表す。ただし、Xが水素原子である場合、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 の中の少なくともいずれか1つはフッ素原子を表し、Aがシクロヘキサン環を含む構造である場合、Zは単結合を表し、 R^1 がアルコキシアルキル基である場合、Yは単結合を表す) で表されるトリフルオロメチルベンゼン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする液晶組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

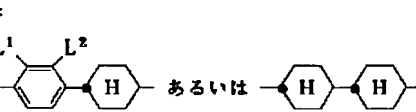
【技術分野】本発明は、新規な液晶性化合物ならびにこれらの液晶性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする液晶組成物に関する。さらに詳しく言えば、本発明は、ネマチック液晶表示素子用あるいは強誘電性液晶表示素子用の組成成分として有用で、かつ、化学的安定性に優れたトリフルオロメチルベンゼン環を有する新規な液晶性化合物並びにそれらの液晶性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする液晶組成物に関する。

【0002】

【背景技術】液晶表示素子は、受光型で目が疲れない、消費電力が少ない、薄型である等の優れた特徴を有して

* (式中、 R^1 は炭素原子数1~14のアルキル基あるいはアルコキシアルキル基、 R^2 は炭素原子数1~14のアルキル基を表し、Aは

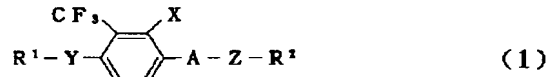
【化2】



10※されるトリフルオロメチルベンゼン誘導体。

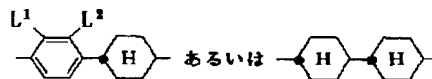
【請求項2】 一般式

【化4】



(式中、 R^1 は炭素原子数1~14のアルキル基あるいはアルコキシアルキル基、 R^2 は炭素原子数1~14のアルキル基を表し、Aは

【化5】



いるため、従来より、時計、電卓、ワープロ、ポケットテレビ等に広く用いられており、最近では画面サイズの大きなもの、あるいは画素数の非常に多いディスプレイに應用され、CRTに替わる表示装置として注目されている。

【0003】これらの液晶表示装置はネマチック液晶相の電気光学効果を利用したものが殆どであり、その表示方式としてはTN型(ねじれネマチック型)、DSM型(動的散乱型)、GH型(ゲストーホスト型)等がある。

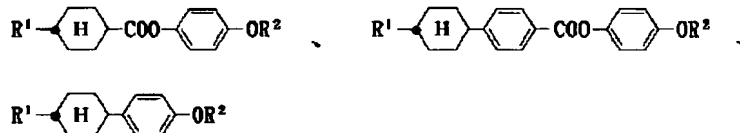
【0004】表示素子に要求される特性としては、駆動温度範囲、しきい値電圧(V_{th})、応答時間、視覚特性およびコントラスト等があり、一品目の液晶化合物のみでは要求されるそれらの諸特性を満たすことは困難であるため、多種の液晶物質を混合し、個々の物質の有する特性を生かした液晶組成物を調製することにより、要求される性能を満たした組成物が得られている。従って、実用に供される液晶組成物を調製するために、個々に特徴のある種々の液晶化合物が必要であり、例えば、広い動作温度範囲を得るには広い温度範囲でネマチック相を有する材料、結晶-ネマチック相転移温度(T_{CN})の低い材料あるいはネマチック相-等方性液体転移温度(T_{NI})の高い材料等が必要であり、高速応答には低粘度の材料が、また、低電圧駆動には低しきい値電圧の材料を使用することが有効とされている。また、視野角やコントラストには目的に応じて屈折率異方性(Δn)の大きな材料や小さな材料が必要となる。ま

た、最近のTF Tを用いた駆動方式に使用する液晶には非常に高い抵抗率の材料が要求されている。

【0005】一方、ネマチック相ではなく、強誘電性液晶[主にカイラルスメクチックC(カイラルSmC)相]を用いた表示装置の研究も活発に行われている。強誘電性液晶[R. B. Meyerら; 36L-69(1975)]を利用した表示方式[N. A. Clarkら; Applied Phys. Lett., 36, 899(1980)]は、従来のネマチック液晶方式に比べて100~1,000倍もの高速応答であること、及びメモリー性があること等の優れた基本特性を有しており、これにより、液晶表示素子の用途拡大が期待されている。

【0006】強誘電性液晶表示素子に用いる液晶組成物の調製については、現在、種々のスメクチックC(SmC)化合物を混合して得られるSmC組成物(SmCホスト)に1~数種の光学活性化合物(カイラルSmC相を有している方が好ましいが、有していなくてもよい: キラルドーバントと称される)を添加し、強誘電性液晶組成物を作製する方法[L. A. Veresev et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89 327(1982), H. R. Brandet al. J. Physique 44(Lett.) L-771(1983)]が主流となっている。

【0007】強誘電性液晶における応答時間は $\tau = \eta / E \cdot P_s$ (τ は応答時間、 η は粘性、 E は電界、 P_s は自発分極)で表され、 P_s を大、 η を低くすれば τ を短くすることができる。しかし、実用的には応答時間の他に、動作温度範囲、視野角、コントラスト等の種々の特*



等の多数の化合物が実用に供されているものの、 $\Delta\epsilon$ が大きな負の材料は極めて少なく、また、それらの代表的※



に見られるように、分子短軸方向にシアノ基を導入した化合物が殆どであり、粘度が高い、融点が高い、化学的に不安定、さらに組成物を調製する際に相溶性が悪い等の欠点を有している。

【0010】 $\Delta\epsilon$ が大きな負の材料は、たとえばホメオトロピック配向をおこなうECB型表示素子[J. Robert, F. Clerc SID 80 Digest Techn. Papers 30(1980), J. Duchene Displays 73(1986), H. Schadt SID 82 Digest Techn. Papers 244(1982)]用の

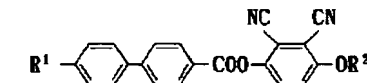
*性を最適化する必要があり、そのため、ネマチック液晶の場合と同様に多種の化合物を混合し、個々の化合物が有している特長を生かすことで最適化を計ることが試みられている。SmCホスト成分は強誘電性液晶組成物の中の大きな割合を占めており、強誘電性液晶組成物の特性に大きな影響を与えるため、優れたSmCホストが必要であり、そのSmCホストの特性は、例えばSmC温度範囲が広い、低粘性である、キラルドーバント添加時にチルト角が22.5°、層構造がブックシェルフあるいはシェブロン型でありツイストでないこと等である。

【0008】また、近年、実用的な強誘電性液晶ディスプレイを実現する方法として、 $\tau-V_{min}$ モード[P. W. H. Sarguy et al., Ferroelectrics, 122, 63(1991), P. W. Ross et al., SID'92 Digest, 217(1992), M. Kodon et al., Euro Display'93]があり、このモードにおいて、低電圧駆動、高速応答を実現するためのSmCホスト材料として、誘電率異方性($\Delta\epsilon$)が大きな負の値を有し、低粘性である材料の開発が望まれている。このようにネマチック液晶組成物並びに強誘電性液晶組成物のいずれにおいても、それらを作製する際に有効な成分となり得る種々の化合物の研究開発が望まれている。

【0009】公知の液晶性化合物の誘電率異方性($\Delta\epsilon$)に着目すると、これまでに合成されている化合物で $\Delta\epsilon$ が大きな正の材料は多数存在している。しかし、 $\Delta\epsilon$ が小さな負の材料は、例えば

【化7】

※化合物である
【化8】

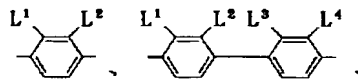


材料、また、TNあるいはSTN型に用いる液晶組成物の $\Delta\epsilon$ の大きさを調整する材料、あるいは、高周波重畳法による強誘電性液晶表示素子[J. M. Geary, SID 85 Digest Techn. Papers 128(1985), Y. Sato, et al., SID 86 Digest Techn. Papers 348(1986)]用の材料、さらに前記の $\tau-V_{min}$ モード法におけるホスト材料等に用いられる。

【0011】本発明者らはこのような観点から、液晶表示素子用に供せられる液晶組成物調製の際に有効な液晶性化合物を提供することを目的として、分子長軸側方に

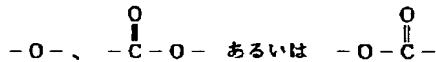
電子吸引性の強いトリフルオロメチル基、さらに、フッ素原子を構造中に導入することにより、分子長軸に対して垂直方向の誘電率が大きくなる ($\Delta\epsilon$ が大きな負になる) と予測される化合物をデザインし、これらを合成し、各化合物単体およびそれらを含有する組成物を作製して鋭意研究した結果、ネマチック液晶表示素子あるいは強誘電性液晶表示素子に用いる液晶組成物成分として、極めて有用な材料を見出した。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0012】



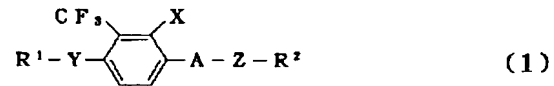
を表わし、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 はそれぞれ独立に水素原子あるいはフッ素原子を表し、Yは単結合、

【化11】



を表し、Zは単結合あるいは-O-を表し、Xは水素原子あるいはフッ素原子を表す。但し、Xが水素原子である場合、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 の中の少なくともいずれか1つはフッ素原子を表し、Aがシクロヘキサン環を含む場合、Zは単結合を表し、 R^1 がアルコキシアルキル基である場合、Yは単結合を表す) で表される新規なトリフルオロメチルベンゼン誘導体を提供するものであ

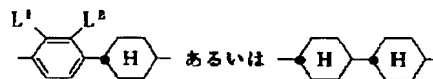
*【発明の開示】本発明は、一般式、
【化9】



(式中、 R^1 は炭素原子数1～14のアルキル基あるいはアルコキシアルキル基、 R^2 は炭素原子数1～14のアルキル基を表し、Aは

【化10】

*10



り、また、それらの液晶化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする液晶組成物を提供するものである。

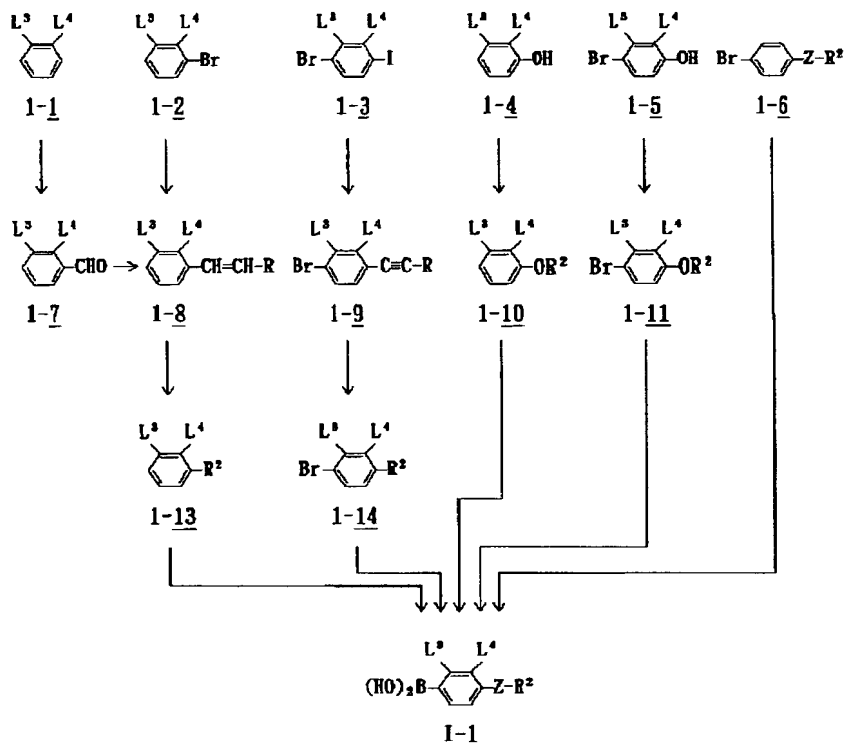
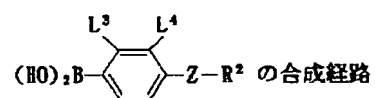
【0013】以下に、本発明に係る液晶性化合物の合成経路について説明し、さらに実施例等により、本発明を詳細に説明する。以下に合成経路を式示し、説明するが、それらは一例であり、また、実施例とともに、それらの例により、本発明は制約されるものではない。

【0014】【合成経路図】 式中の各記号は前述の定義を有する。

【0015】

【化12】

経路1

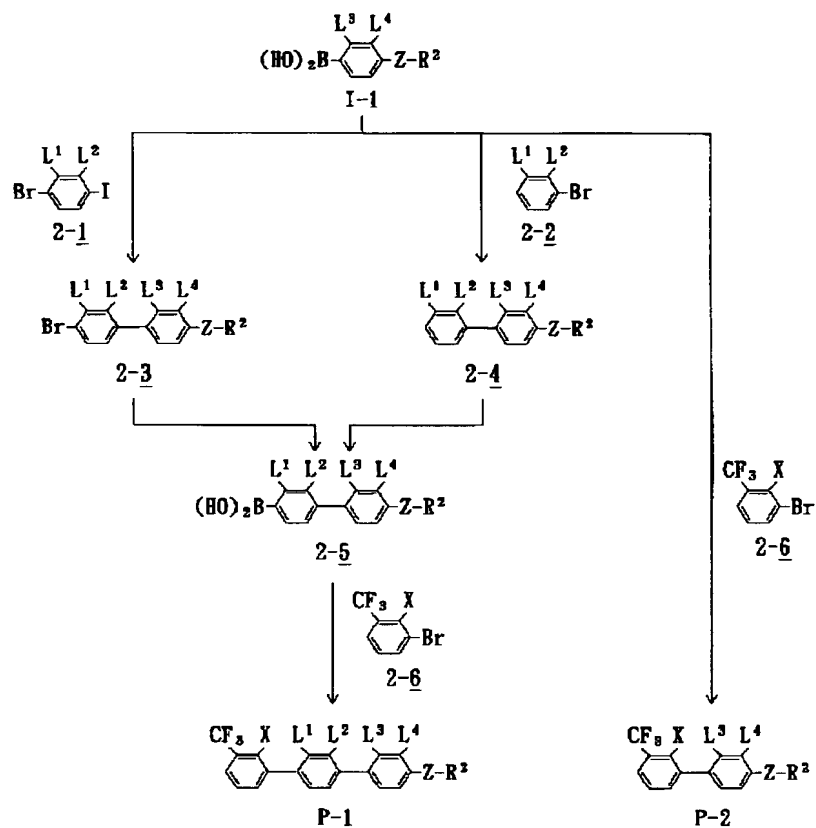
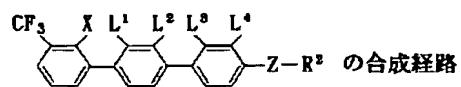


RはR²の炭素原子数より2つ少ない炭素原子数のアルキル基を表す

【0016】

【化13】

経路2



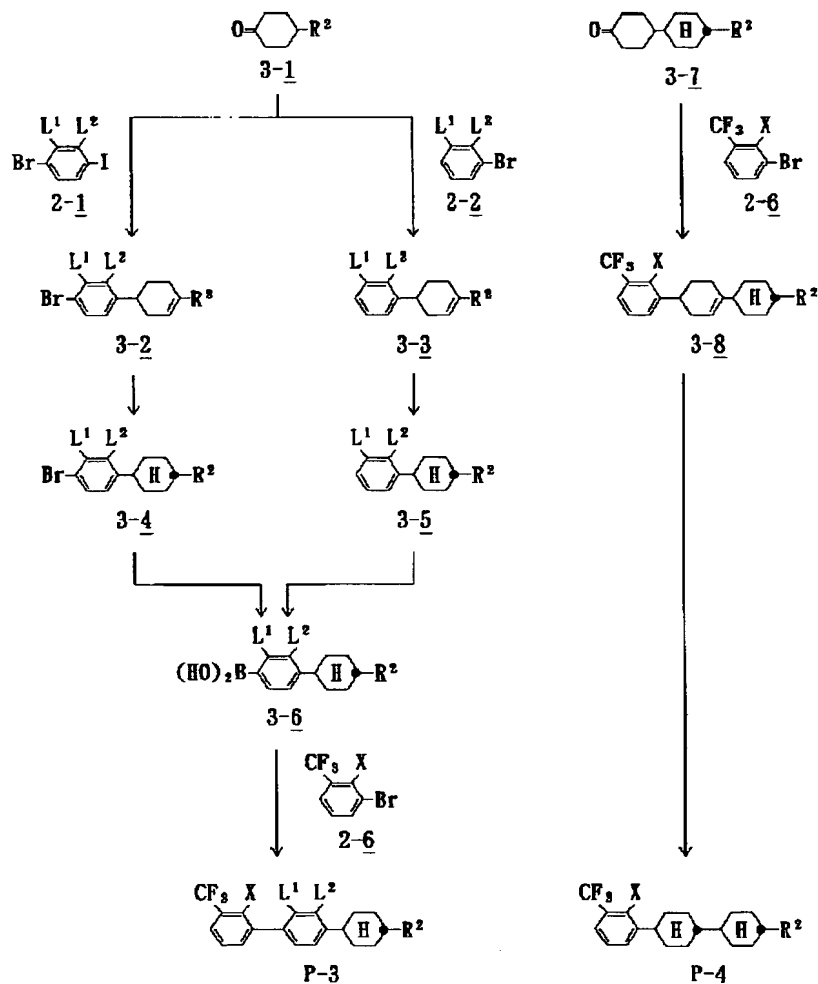
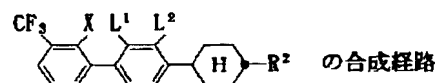
【0017】

【化14】

11

12

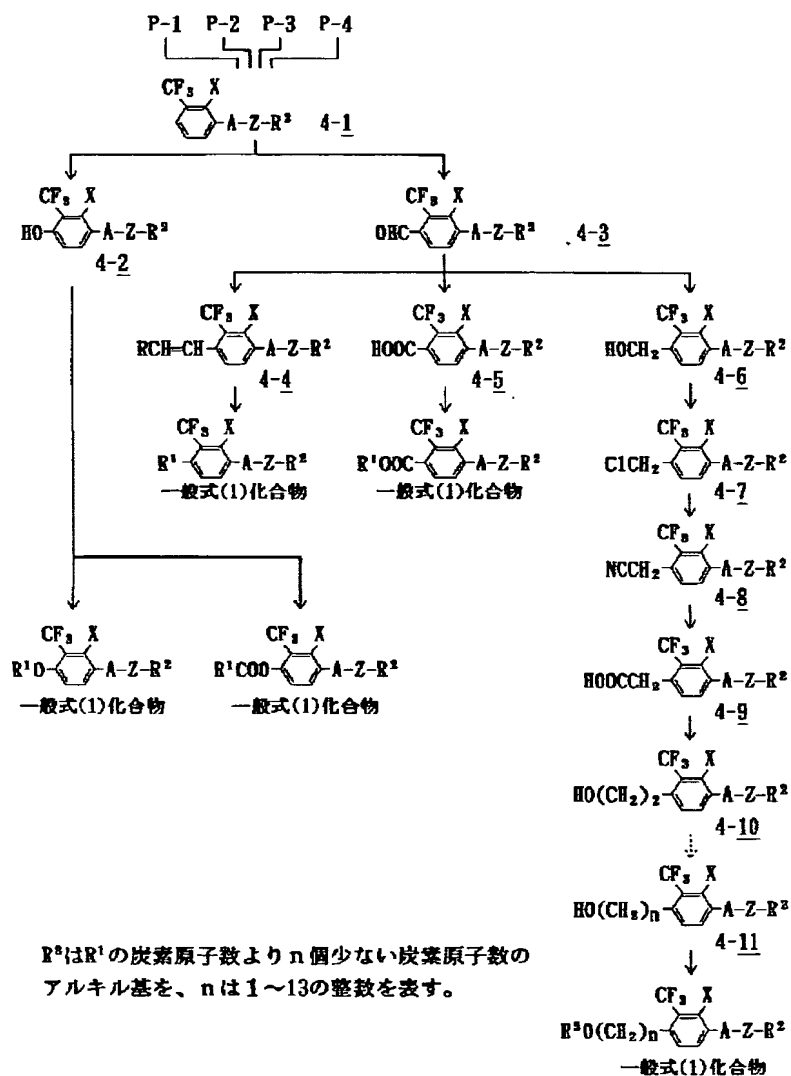
経路 3



【0018】

【化15】

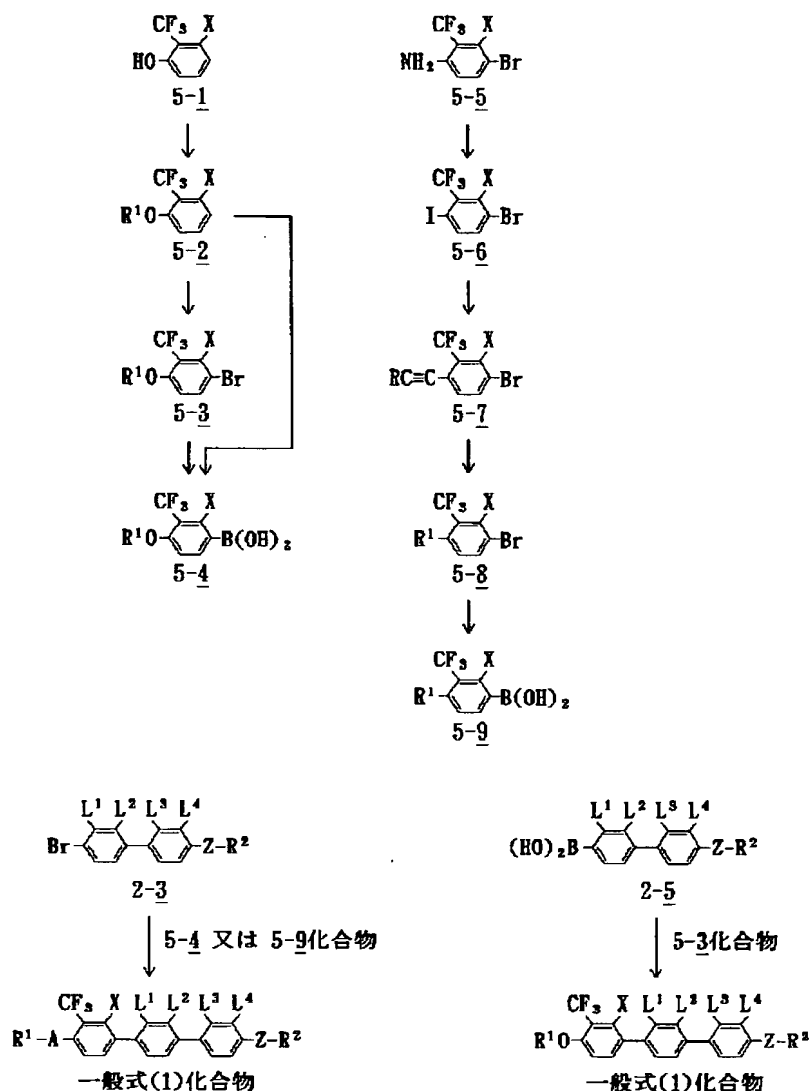
経路4 一般式(1)で表される化合物の合成経路



【0019】

【化16】

経路5 一般式(1)で表される化合物の合成経路



【0020】以下に式示した合成経路について説明する。

経路1

一般式1-1~1-6で表される化合物は市販されている。一般式1-10及び1-11で表される化合物は、それぞれ一般式1-4および1-5化合物をアルキルプロマイド(R^2Br)を用い、常法によりエーテル化することにより得られる。

【0021】一般式1-1化合物をn-ブチリチウム($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$)でリチオ化後、N-ホルミルピペラジンでホルミル化して得られる一般式1-7化合物にアルキルマグネシウムプロマイド(RMgBr)を作用させ、次いで、脱水反応するか、あるいは、一般式1-2化合物のグリニャール試薬を調製し、これにアルキルアルデヒド(RCHO)を作用させ、次いで、脱水反応することにより一般式1-8化合物が得られる。これをパラジウムカーボン(Pd/C)存在下に水添反応すれば

一般式1-13化合物を得ることができる。

【0022】1-アルキン($\text{RC}\equiv\text{CH}$)を $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ でリチオ化後、塩化亜鉛(ZnCl_2)を反応させて得られる1-アルキン亜鉛クロライド($\text{RC}\equiv\text{C}-\text{ZnCl}$)をテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$)存在下に一般式1-3化合物とカップリング反応させることにより一般式1-9化合物が得られる。これを Pd/C 存在下に水添反応すれば一般式1-14化合物を得ることができる。

【0023】このようにして得られる一般式1-6、1-10、1-11、1-13及び1-14化合物を、それぞれ $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ でリチオ化後、トリメチルボレート($[\text{B}(\text{OCH}_3)_3]$)を作用させ、次いで加水分解することにより一般式1-1で表されるボロン酸誘導体を得ることができる。

【0024】経路2

経路1で得られる一般式1-1で表されるボロン酸誘導

17

体と、市販の一般式 2-1 あるいは 2-2 化合物とを Pd (PPh₃)₄ 存在下にカップリング反応させることにより、それぞれ一般式 2-3 あるいは 2-4 化合物が得られる。これらの化合物から、経路 1 において一般式 1-6 あるいは 1-10 から一般式 I-1 で表される化合物を得ると同様の方法で一般式 2-5 化合物を得ることができる。この化合物と、あるいは、一般式 I-1 化合物と市販の一般式 2-6 化合物とをそれぞれカップリング反応させることにより、一般式 P-1 あるいは P-2 で表される化合物が得られる。

【0025】経路 3

経路 2 で得られる一般式 2-1 あるいは 2-2 化合物を C₄H₉Li でリチオ化後、一般式 3-1 化合物とそれぞれカップリング反応させることにより、シクロヘキセン誘導体 3-2 あるいは 3-3 化合物が得られる。これらの化合物をそれぞれ Pd/C 存在下に水添反応して得られる一般式 3-4 あるいは 3-5 化合物から、経路 2 において一般式 2-3 あるいは 2-4 化合物から一般式 P-1 で表される化合物を得ると同様の方法で、一般式 P-3 で表される化合物が得られる。また、一般式 P-4 で表される化合物は、前述の一般式 3-1 から 3-5 化合物を得ると同様に、一般式 3-7 と 2-6 化合物とをカップリング反応し、次いで水添反応を行うことにより合成することができる。

【0026】経路 4

経路 2 および 3 で得られる一般式 P-1 ~ P-4 化合物は一般式 4-1 で表すことができる。以下に一般式 P-1 ~ P-4 化合物を一括して一般式 4-1 で表し、本発明の一般式 (1) 化合物の合成方法を説明する。

【0027】一般式 4-1 化合物を C₄H₉Li でリチオ化後、B(OCH₃)₃ を作用させて得られるホウ酸エステル誘導体を過酸化水素水で処理することにより、一般式 4-2 化合物が得られる。この化合物を R¹Br で常法によりエーテル化するか、あるいは、アシルクロライド (R¹COCl) でエステル化することにより一般式 (1) における Y が

【化 17】

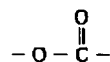


で表される化合物を得ることができる。また、一般式 4-1 化合物を前記同様に順次リチオ化、ホルミル化して得られる一般式 4-3 化合物から、経路 1 において一般式 1-7 から 1-13 化合物を得ると同様の方法で一般式 (1) における Y が単結合で表される化合物を得ることができる。

【0028】一般式 4-3 化合物を三酸化クロム (CrO₃) 等の酸化反応して得られるカルボン酸誘導体 4-5 化合物を R¹OH を用いてエステル化することにより、一般式 (1) における Y が

【化 18】

18



で表される化合物を得ることができる。

【0029】一般式 4-3 化合物を水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) で還元して得られる一般式 4-6 化合物を塩化チオニル (SOCl₂) でクロル化することにより一般式 4-7 化合物が得られる。これをシアン化カリウムでシアノ化して得られる一般式 4-8 化合物を酸あるいはアルカリで加水分解して一般式 4-9 化合物を合成し、この化合物をリチウムアルミニウムヒドライド (LiAlH₄) で還元すれば一般式 4-10 化合物が得られる。一般式 4-6 化合物から一般式 4-10 化合物を得る経路を任意に繰り返し行うことにより n が任意な整数の一般式 4-11 化合物を得ることができる。これを相間移動触媒存在下にアルキルアイオダイド (R³I) でエーテル化すれば一般式 (1) における Y が単結合で R¹ がアルコキシアルキル基で表される化合物を得ることができる。

【0030】経路 5

市販の一般式 5-1 化合物と R¹Br とのエーテル化反応により得られる一般式 5-2 化合物を臭素 (Br₂) を用いて臭素化して、一般式 5-3 化合物が得られる。一般式 5-2 あるいは 5-3 化合物は、経路 1 における一般式 1-13 あるいは 1-14 から一般式 I-1 化合物を得る方法と同様に、一般式 5-4 で表されるボロン酸誘導体とすることができる。

【0031】一般式 5-5 化合物を亜硝酸ナトリウム (NaNO₂) と反応させてジアゾニウム塩を調製し、これにヨウ化カリウム (KI) を反応させて一般式 5-6 化合物を得た後、経路 1 における一般式 1-3 から一般式 I-1 化合物を得る方法と同様に、一般式 5-9 化合物を得ることができる。前述の方法で得られるボロン酸誘導体 5-4 あるいは 5-9 化合物は Pd (PPh₃)₄ 存在下に、経路 2 で得られる一般式 2-3 化合物とそれぞれカップリング反応することにより、Y が単結合あるいは—O—で表される一般式 (1) の化合物を得ることができる。

【0032】同様に、一般式 5-3 化合物と、経路 2 で得られるボロン酸誘導体 2-5 とのカップリング反応により、Y が—O—で表される一般式 (1) の化合物を得ることができる。

【0033】以下に、実施例等によりさらに詳しく本発明を説明する。なお、本明細書中に記載されている略記号は下記に示す意味を有する。

GTO: ガラスチューブオープン
 GLC: ガスクロマトグラフィー
 HPLC: 高速液体クロマトグラフィー
 TLC: 薄層クロマトグラフィー
 IR: 赤外吸収スペクトル
 Mass: 質量分析

50

19

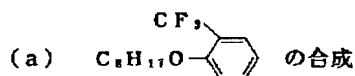
b. p. : 沸点
C : 結晶
S_x : 判別不明なスメクチック相
S_B : スメクチックB相
S_A : スメクチックA相
Ne : ネマチック相
I : 等方性液体
? : 温度不明

【0034】

【実施例】

実施例1

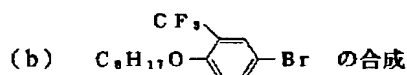
【化19】



2-トリフルオロメチルフェノール15g、n-オクチルブロマイド35.7g、炭酸カリウム25.6g及びメチルエチルケトン200ccから成る混合物を12時間還流撹拌した。反応混合物から吸引濾過により不溶物を除き、その濾液を濃縮し、エーテルにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分を減圧下にて蒸留し、2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン22.2g(87.4%)を得た。b. p. 87~92℃/0.3torr, GLC 96.4%, GC-MS 274 (M⁺)

【0035】

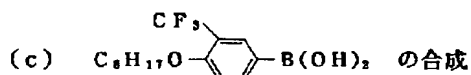
【化20】



上記(a)で得た2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン20gのクロロホルム50cc溶液に臭素12.8gを滴下し、5時間室温撹拌した。反応混合物を希塩酸ナトリウム水溶液に注加し、クロロホルムにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分を減圧下にて蒸留し、4'-プロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン23.0g(89.1%)を得た。b. p. 104~108℃/0.15torr, GLC 99.0%, GC-MS 352 (M⁺-1) 354 (M⁺+1)

【0036】

【化21】



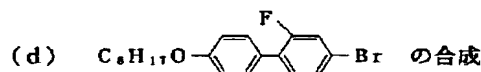
アルゴン雰囲気下、上記(b)で得た4'-プロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン18gのテトラヒドロフラン100cc溶液を-70℃まで冷却した後1.6M n-ブチルリチウムのヘキサン溶液38ccを滴下し、同温度で1時間撹拌した。この反応混合

20

物にホウ酸トリメチル5.8gを加え、徐々に室温まで戻し一昼夜撹拌した。反応混合物を希塩酸水溶液に注加し、ベンゼンにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサンにて再結晶し、4-オクチルオキシ-3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸13.5g(83.3%)を得た。HLC 98.7%, IR (disk) 3370cm⁻¹ (OH)

【0037】

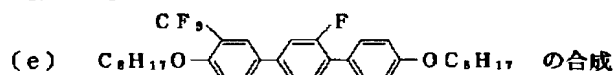
10 【化22】



アルゴン雰囲気下、Pd(PPh₃)₄〔テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)〕1.27g、4'-プロモ-2-フルオロヨードベンゼン6.7gのベンゼン70cc溶液、4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.3gのエタノール70cc溶液及び2M炭酸ナトリウム水溶液70ccから成る混合物を10時間還流撹拌した。反応混合物を水に注加し、ベンゼンにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサン-ベンゼン(1:1)を溶出液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、次いで減圧下、GTOにて蒸留し、4'-プロモ-2'-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル2.5g(29.8%)を得た。b. p. 170~175℃/0.15torr GLC 97.0%, Mass 378 (M⁺-1) 380 (M⁺+1)

【0038】

30 【化23】



アルゴン雰囲気下、Pd(PPh₃)₄0.29g、上記(d)で得た4'-プロモ-2'-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル1.5gのベンゼン15cc溶液、上記(c)で得た4-オクチルオキシ-3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸1.5gのエタノール15cc溶液及び2M炭酸カリウム水溶液4ccから成る混合物を18時間還流撹拌した。反応混合物を水に注加し、ベンゼンにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサン-ベンゼン(20:1~5:1)を溶出液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、次いでメタノール-アセトン混合溶媒にて再結晶し、3-トリフルオロメチル-3'-フルオロ-4,4'-ジオクチルオキシターフェニル2.0g(88.5%)を得た。

【0039】得られた化合物の純度はHPLCで99.3%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で572に分子イオンピーク

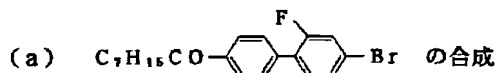
50

21

が認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラーホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0040】実施例2

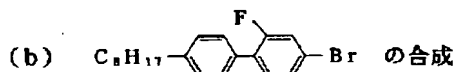
【化24】



氷冷下、2-フルオロ-4-ブロモビフェニル10.5 g、無水塩化アルミニウム9.6 g及び塩化メチレン150 ccから成る混合物に塩化n-オクタノイル12 gの塩化メチレン10 cc溶液を滴下、7時間攪拌した。反応混合物を希塩酸水溶液に注加し、ベンゼンにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をアセトンにて再結晶し、2'-フルオロ-4'-ブロモ-ヘプチルカルボニルビフェニル16.3 g (100%)を得た。Mass 376 ($M^+ - 1$) 378 ($M^+ + 1$)

【0041】

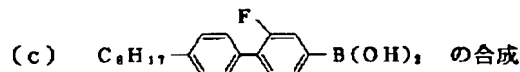
【化25】



氷冷下、上記(a)で得た2'-フルオロ-4'-ブロモ-ヘプチルカルボニルビフェニル16.3 gとトリフルオロ酢酸90 ccの混合物にトリエチルシラン10 gを加え、4時間室温で攪拌した。反応混合物を水に注加し、ベンゼンにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分を減圧下、GTOにて蒸留し、2'-フルオロ-4'-ブロモ-4-オクチルビフェニル12.1 g (77.1%)を得た。b. p. 150°C/0.2 torr

【0042】

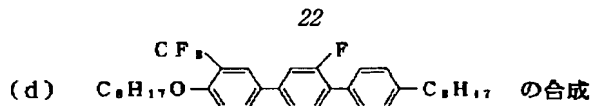
【化26】



実施例1-(c)において、4-ブロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン18 gに替えて上記(b)で得た2'-フルオロ-4'-ブロモ-4-オクチルビフェニル18.5 gを用い、他は実施例1-(c)と同様に操作し2'-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル-4'-ボロン酸14.5 g (86.8%)を得た。HPLC 99.2%, IR (disk) 3350 cm^{-1} (OH)

【0043】

【化27】

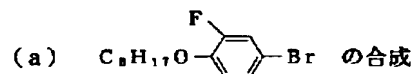


実施例1-(e)において、4'-プロモ-2'-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル1.5 g並びに3-トリフルオロメチル-4-オクチルオキシフェニルボロン酸1.5 gに替えて、実施例1-(b)で得られる4-プロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン1.4 g並びに上記(c)で得た2'-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル-4'-ボロン酸1.53 gを用い、他は実施例1-(e)と同様に操作して、3-トリフルオロメチル-3'-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル-4'-オクチルターフェニル1.25 g (56.6%)を得た。

【0044】得られた化合物の純度はHPLCで99.6%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で556に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラーホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0045】実施例3

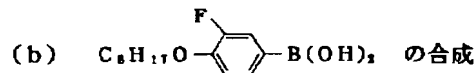
【化28】



実施例1-(a)において、2-トリフルオロメチルフェノール15 gに替えて4-プロモ-2-フルオロフェノール17.7 gを用い、他は実施例1-(a)と同様に操作し4-プロモ-2-フルオロオクチルオキシベンゼン23.6 g (93.6%)を得た。b. p. 116~117°C/0.15 torr, GLC 97.5%

【0046】

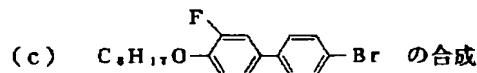
【化29】



実施例1-(c)において、4-プロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン18 gに替えて上記(a)で得た4-プロモ-2-フルオロオクチルオキシベンゼン15.5 gを用い、他は実施例1-(c)と同様に操作し3-フルオロ-4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.5 g (54.7%)を得た。HPLC 92.5%, IR (disk) 3350 cm^{-1} (OH)

【0047】

【化30】



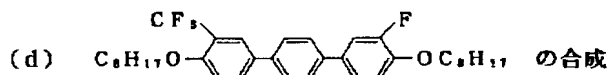
50 実施例1-(d)において、4-プロモ-2-フルオロ

23

ヨードベンゼン6.7g並びに4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.3gに替えて4-ブromoヨードベンゼン6.3g並びに上記(b)で得た3-フルオロ-4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.8gを用い、他は実施例1-(d)と同様に操作し4'-ブromo-3-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル6.1g(72.2%)を得た。GLC97.7%

【0048】

【化31】

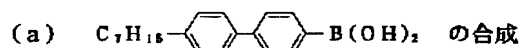


実施例1-(e)において、4'-ブromo-2'-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル1.5gに替えて、上記(c)で得た4'-ブromo-3-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル1.5gを用い、他は実施例1-(e)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-3''-フルオロ-4,4''-ジオクチルオキシターフェニル2.1g(92.9%)を得た。

【0049】得られた化合物の純度はHPLCで99.7%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で572に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0050】実施例4

【化32】

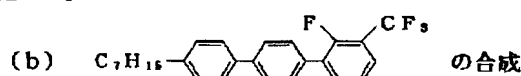


アルゴン雰囲気下、ヨウ素により活性化したマグネシウム2gに4'-ブromo-4-ペンチルビフェニル25gのテトラヒドロフラン100cc溶液の1/5量を加え加熱した。反応開始後残りの溶液を滴下し、さらに2時間還流撹拌してグリニヤール試薬を調製した。

【0051】一方、アルゴン雰囲気下、ホウ酸トリメチル9.8gのテトラヒドロフラン20cc溶液を0℃に冷却した後、先に調製したグリニヤール試薬を滴下して徐々に室温まで戻し3時間撹拌した。この反応混合物に氷冷した10%硫酸水溶液を加えて加水分解を行い、ベンゼンにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサンにて再結晶し4-ヘプチルビフェニル-4'-ボロン酸15.3g(68.6%)を得た。HPLC93.8%、IR(disk)3350cm⁻¹(OH)

【0052】

【化33】

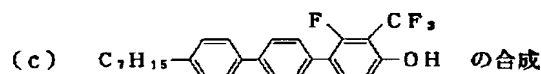


24

実施例1-(d)において、4-ブromo-2-フルオロヨードベンゼン6.7g並びに4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.3gに替えて3-ブromo-2-フルオロベンゾトリフルオリド5.4g並びに上記(a)で得た4-ヘプチルビフェニル-4'-ボロン酸8.6gを用い、他は実施例1-(d)と同様に操作し2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ヘプチルターフェニル8.9g(96.7%)を得た。GLC98.5%、Mass414(M⁺)

10 【0053】

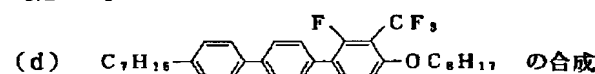
【化34】



アルゴン雰囲気下、上記(b)で得た2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ヘプチルターフェニル3gのテトラヒドロフラン30cc溶液を-70℃に冷却した後1.6Mn-ブチルリチウムのヘキサン溶液5.4ccを滴下し、-10℃で30分間撹拌した。この反応混合物を-40℃に冷却しホウ酸トリメチル1.5ccを加え、0℃で30分間撹拌した。さらに-10℃まで冷却したこの反応混合物に30%過酸化水素水5ccを滴下し、0℃で1時間撹拌した後飽和亜硫酸水素ナトリウム溶液で処理した。反応混合物を水に注加し、エーテルにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサン-ベンゼン(4:1~1:1)を溶出液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ヘプチルターフェニル1.6g(51.3%)を得た。HPLC99.1%、Mass430(M⁺)

20 【0054】

【化35】



氷冷下、上記(c)で得た2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ヘプチルターフェニル1.46gのジメチルホルムアミド20cc溶液に60%水素化ナトリウム0.43g及びn-オクチルブromaid0.79gを順次加え、一昼夜室温撹拌した。反応混合物を希塩酸水溶液に注加し、エーテルにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサン-ベンゼン(4:1~3:1)を溶出液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、次いでメタノール-アセトン混合溶媒にて再結晶し、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-オクチルオキシ-4''-ヘプチルターフェニル1.06g(57.6%)を得た。

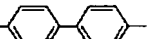
50 【0055】得られた化合物の純度はHPLCで99.

25

3%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で542に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラーホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0056】実施例5

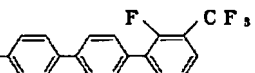
【化36】

(a) $C_8H_{17}O$ --B(OH)₂ の合成

実施例4-(a)において、4'-ブプロモ-4-ヘプチルビフェニル25gに替えて4'-ブプロモ-4-オクチルオキシビフェニル27.3gを用い、他は実施例4-(a)と同様に操作し4-オクチルオキシビフェニル-4'-ボロン酸15.1g(60.9%)を得た。HPLC95.9%、IR(disk)3370cm⁻¹(OH)

【0057】

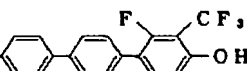
【化37】

(b) $C_8H_{17}O$ -の合成

実施例1-(d)において、4-ブプロモ-2-フルオロヨードベンゼン6.7g並びに4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.3gに替えて3-ブプロモ-2-フルオロベンゾトリフルオリド5.4g並びに(a)で得た4-オクチルオキシビフェニル-4'-ボロン酸9.5gを用い、他は実施例1-(d)と同様に操作し2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4'-オクチルオキシターフェニル9.1g(92.2%)を得た。GLC99.0%、Mass444(M⁺)

【0058】

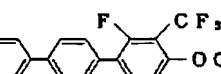
【化38】

(c) $C_8H_{17}O$ -の合成

実施例4-(c)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4'-ヘプチルターフェニル3.0gに替えて上記(b)で得た2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4'-オクチルオキシターフェニル3.19gを用い、他は実施例4-(c)と同様に操作し2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシターフェニル2.23g(67.6%)を得た。HPLC98.3%、Mass460(M⁺)、IR(disk)3600cm⁻¹(OH)

【0059】

【化39】

(d) $C_8H_{17}O$ -の合成

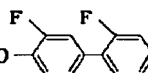
26

実施例4-(d)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4'-ヘプチルターフェニル1.46gに替えて上記(c)で得た2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシターフェニル1.56gを用い、他は実施例4-(d)と同様に操作し2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4,4'-ジオクチルオキシターフェニル1.2g(61.9%)を得た。

【0060】得られた化合物の純度はHPLCで99.6%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で572に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラーホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0061】実施例6

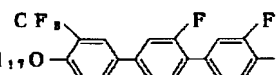
【化40】

(a) $C_8H_{17}O$ -の合成

実施例1-(d)において、4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.3gに替えて実施例3-(b)で得られる3-フルオロ-4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.8gを用い、他は実施例1-(d)と同様に操作し4'-ブプロモ-3,2'-ジフルオロ-4-オクチルオキシビフェニル10.9g(94.8%)を得た。GLC97.6%、Mass396(M⁺-1)398(M⁺+1)

【0062】

【化41】

(b) $C_8H_{17}O$ -の合成

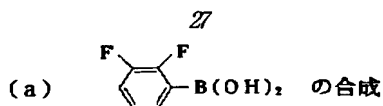
実施例1-(e)において、4'-ブプロモ-2'-フルオロメチル-4-オクチルオキシビフェニル1.5gに替えて、上記(a)で得た4'-ブプロモ-3,2'-ジフルオロ-4-オクチルオキシビフェニル1.57gを用い、他は実施例1-(e)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-3',3'-ジフルオロ-4,4'-ジオクチルオキシターフェニル2.16g(92.7%)を得た。

【0063】得られた化合物の純度はHPLCで99.4%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で590に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラーホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0064】実施例7

【化42】

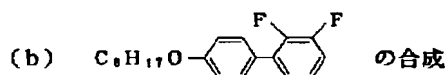
50



アルゴン雰囲気下、*o*-ジフルオロベンゼン 102 g のテトラヒドロフラン 400 cc 溶液を -70℃ まで冷却した後 1.6 M *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 650 cc を滴下し、同温度で 1 時間攪拌した。この反応混合物にホウ酸トリメチル 100 g を滴下し、徐々に室温まで戻し一昼夜攪拌した。反応混合物を希塩酸水溶液に注加し、ベンゼンにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサンにて再結晶し、2,3-ジフルオロフェニルボロン酸 81 g (57.3%) を得た。HPLC 96.9% IR (disk) 3330 cm⁻¹ (OH)

【0065】

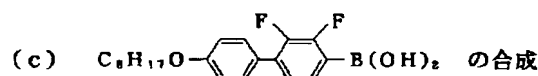
【化43】



アルゴン雰囲気下、Pd(PPh₃)₄ 4.8 g、4-プロモオクチルオキシベンゼン 23.9 g のベンゼン 180 cc 溶液、上記 (a) で得た 2,3-ジフルオロフェニルボロン酸 14.6 g のエタノール 180 cc 溶液及び 2 M 炭酸ナトリウム水溶液 180 cc から成る混合物を 6 時間還流攪拌した。反応混合物を水に注加し、ベンゼンにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサンを溶出液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、次いで減圧下、GTOにて蒸留し、2',3'-ジフルオロ-4-オクチルオキシビフェニル 18.0 g (67.4%) を得た。GLC 96.3%, Mass 318 (M⁺)

【0066】

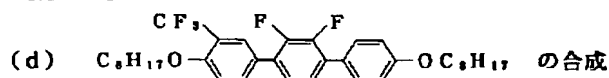
【化44】



実施例 1-(c) において、4-プロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン 18 g に替えて上記 (b) で得た 2',3'-ジフルオロ-4-オクチルオキシビフェニル 16.2 g を用い、他は実施例 1-(c) と同様に操作し 2',3'-ジフルオロ-4-オクチルオキシビフェニル-4'-ボロン酸 14.7 g (79.9%) を得た。HPLC 98.9%, IR (disk) 3350 cm⁻¹ (OH)

【0067】

【化45】



実施例 1-(e) において、4'-プロモ-2'-フル

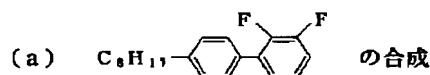
28

オロ-4-オクチルオキシビフェニル 1.5 g 並びに 3-トリフルオロメチル-4-オクチルオキシフェニルボロン酸 1.5 g に替えて、実施例 1-(b) で得られる 4-プロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン 1.4 g 並びに上記 (c) で得た 2',3'-ジフルオロ-4-オクチルオキシビフェニル-4'-ボロン酸 1.71 g を用い、他は実施例 1-(e) と同様に操作し 3-トリフルオロメチル-2',3'-ジフルオロ-4,4'-ジオクチルオキシターフェニル 2.2 g (94.0%) を得た。

【0068】得られた化合物の純度は HPLC で 99.1% であり、TLC で 1 スポット であった。また IR 測定の結果及び Mass 分析で 590 に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージ FP-82 を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表 4 に示す。

【0069】実施例 8

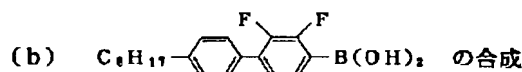
【化46】



実施例 7-(b) において、4-プロモオクチルオキシベンゼン 23.9 g に替えて 4-ヨードオクチルベンゼン 26.5 g を用い、他は実施例 7-(b) と同様に操作し 2',3'-ジフルオロ-4-オクチルビフェニル 23.4 g (92.5%) を得た。GLC 96.3%, Mass 302 (M⁺)

【0070】

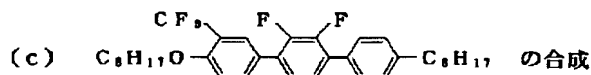
【化47】



実施例 1-(c) において、4-プロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン 18 g に替えて上記 (a) で得た 2',3'-ジフルオロ-4-オクチルビフェニル 15.4 g を用い、他は実施例 1-(c) と同様に操作し 2',3'-ジフルオロ-4-オクチルビフェニル-4'-ボロン酸 13.6 g (77.3%) を得た。HPLC 98.6%, IR (disk) 3350 cm⁻¹ (OH)

【0071】

【化48】



実施例 1-(e) において、4'-プロモ-2'-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル 1.5 g 並びに 3-トリフルオロメチル-4-オクチルオキシフェニルボロン酸 1.5 g に替えて、実施例 1-(b) で得られる

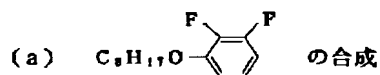
29

4-ブロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン1.4g並びに上記(b)で得た2', 3'-ジフルオロ-4-オクチルピフェニル-4'-ボロン酸1.63gを用い、他は実施例1-(e)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-2', 3'-ジフルオロ-4-オクチルオキシ-4''-オクチルターフェニル1.79g(78.5%)を得た。

【0072】得られた化合物の純度はHPLCで99.2%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で574に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0073】実施例9

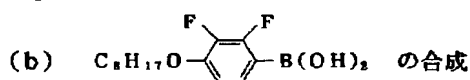
【化49】



実施例1-(a)において、2-トリフルオロメチルフェノール15gに替えて2, 3-ジフルオロフェノール12.0gを用い、他は実施例1-(a)と同様に操作し2, 3-ジフルオロオクチルオキシベンゼン21.2g(95.1%)を得た。b. p. 83~84℃/0.15 torr, GLC95.1%

【0074】

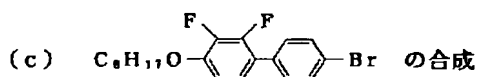
【化50】



実施例1-(c)において、4-ブロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン18gに替えて上記(a)で得た2, 3-ジフルオロオクチルオキシベンゼン12.3gを用い、他は実施例1-(c)と同様に操作し2, 3-ジフルオロ-4-オクチルオキシフェニルボロン酸12.2g(84.1%)を得た。HPLC99.9%, IR(disk)3320 cm⁻¹ (OH)

【0075】

【化51】



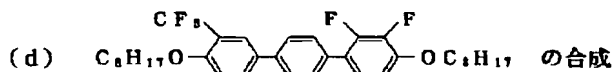
実施例1-(d)において、4-ブロモ-2-フルオロヨードベンゼン6.7g並びに4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.3gに替えて4-ブロモヨードベンゼン6.3g並びに上記(b)で得た2, 3-ジフルオロ-4-オクチルオキシフェニルボロン酸8.3gを用い、他は実施例1-(d)と同様に操作し4'-ブロモ-2, 3-ジフルオロ-4-オクチルオキシビフェニル7.4g(84.1%)を得た。GTO b. p. 185

30

~190℃/1.0 torr, GLC94.1%, Mass396 (M⁺-1) 398 (M⁺+1)

【0076】

【化52】

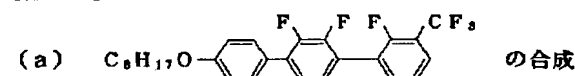


実施例1-(e)において、4'-ブロモ-2'-フルオロ-4-オクチルオキシビフェニル1.5gに替えて、上記(c)で得た4'-ブロモ-2, 3-ジフルオロ-4-オクチルオキシビフェニル1.57gを用い、他は実施例1-(e)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-2'', 3''-ジフルオロ-4, 4''-ジオクチルオキシターフェニル2.1g(95.9%)を得た。

【0077】得られた化合物の純度はHPLCで99.7%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で590に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0078】実施例10

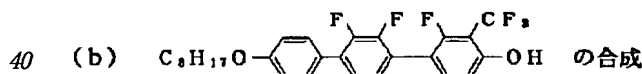
【化53】



実施例1-(d)において、4-ブロモ-2-フルオロヨードベンゼン6.7g並びに4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.3gに替えて3-ブロモ-2-フルオロベンゾトリフルオリド5.4g並びに実施例7-(c)で得られる2', 3'-ジフルオロ-4-オクチルオキシビフェニル-4'-ボロン酸10.5gを用い、他は実施例1-(d)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-オクチルオキシターフェニル9.3g(86.9%)を得た。GLC91.6%, Mass480 (M⁺)

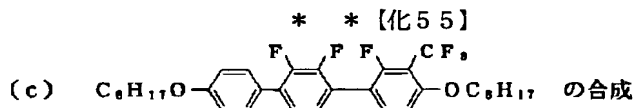
【0079】

【化54】



実施例4-(c)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ヘプチルターフェニル3.0gに替えて上記(a)で得た2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-オクチルオキシターフェニル3.5gを用い、他は実施例4-(c)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-オクチルオキシターフェニル1.9g(61.3%)を得た。HPLC99.5%, Mass496 (M⁺)

【0080】

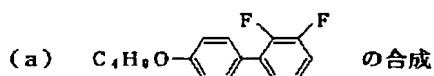


実施例4-(d)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ヘプチルターフェニル1.46gに替えて上記(b)で得た2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-オクチルオキシターフェニル1.68gを用い、他は実施例4-(d)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4, 4''-ジオクチルオキシターフェニル0.66g (32.0%)を得た。

【0081】得られた化合物の純度はHPLCで99.5%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で608に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0082】実施例11

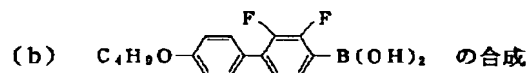
【化56】



実施例7-(b)において、4-ブロモオクチルオキシベンゼン23.9gに替えて4-ブロモ-ブチルオキシベンゼン19.2gを用い、他は実施例7-(b)と同様に操作し2', 3'-ジフルオロ-4-ブチルオキシビフェニル16.1g (72.3%)を得た。GLC 30 8.5%, Mass 262 (M^+)

【0083】

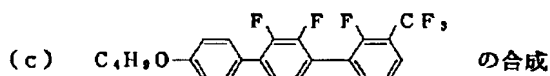
【化57】



実施例1-(c)において、4-ブロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベンゼン18gに替えて上記(a)で得た2', 3'-ジフルオロ-4-ブチルオキシビフェニル13.4gを用い、他は実施例1-(c)と同様に操作し2', 3'-ジフルオロ-4-ブチルオキシビフェニル-4'-ボロン酸13.6g (86.6%)を得た。HPLC 99.8%, IR (disk) 350 cm^{-1} (OH)

【0084】

【化58】

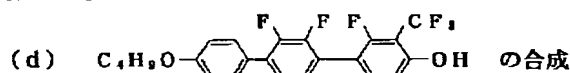


実施例1-(d)において、4-ブロモ-2-フルオロ 50

ヨードベンゼン6.7g並びに4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.3gに替えて3-ブロモ-2-フルオロベンゾトリフルオリド5.4g並びに上記(b)で得た2', 3'-ジフルオロ-4-ブチルオキシビフェニル-4'-ボロン酸8.9gを用い、他は実施例1-(d)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ブチルオキシターフェニル7.4g (78.7%)を得た。GLC 98.1%, Mass 424 (M^+)

【0085】

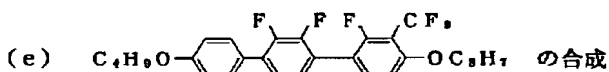
【化59】



実施例4-(c)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ヘプチルターフェニル3.0gに替えて上記(c)で得た2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ブチルオキシターフェニル3.05gを用い、他は実施例4-(c)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ブチルオキシターフェニル1.5g (47.3%)を得た。IR (disk) 3420 cm^{-1} (OH), Mass 440 (M^+)

【0086】

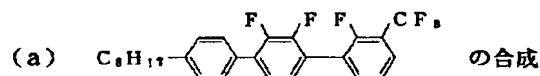
【化60】



実施例4-(d)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ヘプチルターフェニル1.46g並びにオクチルプロマイド0.79gに替えて上記(d)で得た2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ブチルオキシターフェニル1.49g並びにプロピルプロマイド0.53gを用い、他は実施例4-(d)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ブチルオキシ-4-プロピルオキシターフェニル1.22g (74.8%)を得た。

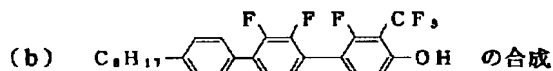
【0087】得られた化合物の純度はHPLCで99.8%であり、TLCで1スポットあった。またIR測定の結果及びMass分析で482に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0088】 实施例 12
【化 61】



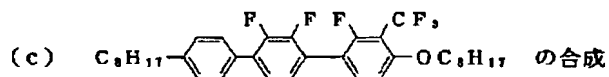
実施例 1 - (d) において、4-ブロモ-2-フルオロベンゼン 6.7 g 並びに 4-オクチルオキシフェニルボロン酸 7.3 g に替えて 3-ブロモ-2-フルオロベンゾトリフルオリド 5.4 g 並びに実施例 8 - (b) で得られる 2', 3'-ジフルオロ-4-オクチルビフェニル-4'-ボロン酸 10.1 g を使い、他は実施例 1 - (d) と同様に操作し 2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4"-オクチルターフェニル 9.1 g (88.3%) を得た。GLC 90.6%, Mass 464 (M⁺)

【0 0 8 9】
【化 6 2】



実施例4-(c)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ヘプチルターフェニル3.0gに替えて上記(a)で得た2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-オクチルターフェニル3.3gを用い、他は実施例4-(c)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-オクチルターフェニル2.19g(64.2%)を得た。HPLC 99.4%, Mass 480 (M⁺)

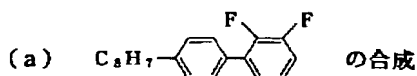
【0 0 9 0】
【化 6 3】



実施例 4-(d)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ヘプチルターフェニル 1.46 g に替えて上記 (b) で得た 2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-オクチルターフェニル 1.63 g を用い、他は実施例 4-(d) と同様に操作し 2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-オクチル-4-オクチルオキシターフェニル 0.92 g (45.8%) を得た。

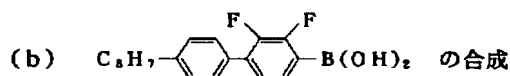
【0091】得られた化合物の純度はHPLCで99.0%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で592に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラーホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下に於て相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0092】 实施例 13
【化 64】



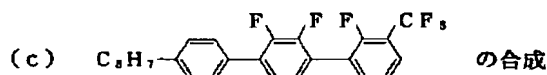
実施例 7-(b)において、4-プロモオクチルオキシベンゼン 23.9 g に替えて 4-ヨードプロピルベンゼン 20.6 g を用い、他は実施例 7-(b)と同様に操作し、2', 3'-ジフルオロ-4-プロピルピフェニル 18.0 g (92.8%) を得た。GLC 95.4%, Mass 232 (M⁺)

【0 0 9 3】
【化6 5】



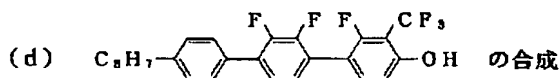
実施例 1 - (c) において、4-プロモ-2-トリフル
オロメチルオクチルオキシベンゼン 18 g に替えて上記
(a) で得た 2', 3'-ジフルオロ-4-プロピルピ
フェニル 11.8 g を用い、他は実施例 1 - (c) と同
様に操作し 2', 3'-ジフルオロ-4-プロピルピフ
ェニル-4'-ボロン酸 12.7 g (90.7%) を得
た。HPLC 96.3%, IR (disk) 3330 cm^{-1} (OH)

【0 0 9 4】
【化 6 6】



30 実施例 1 - (d) において、4-プロモ-2-フルオリ
ヨードベンゼン 6.7 g 並びに 4-オクチルオキシフェ
ニルボロン酸 7.3 g に替えて 3-プロモ-2-フルオ
ロベンゾトリフルオリド 5.4 g 並びに上記 (b) で得
た 2', 3'-ジフルオロ-4-プロピルピフェニル-
4'-ボロン酸 8.0 g を用い、他は実施例 1 - (d)
と同様に操作し 2, 2', 3'-トリフルオロ-3-ト
リフルオロメチル-4"-プロピルターフェニル 7.1
g (81.1%) を得た。GLC 92.7%, Mass 394 (M⁺)

【0095】
【化67】



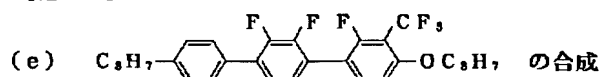
実施例 4-(c)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ヘプチルターフェニル 3.0 g に替えて上記(c)で得た 2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-プロピルターフェニル 2.84 g を用い、他は実施例 4-(c)と同様に操作し、2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロ

35

メチル-4-ヒドロキシ-4''-プロピルターフェニル
1.4 g (47.3%) を得た。IR (disk) 35
80 cm⁻¹ (OH)、Mass 410 (M⁺)

【0096】

【化68】

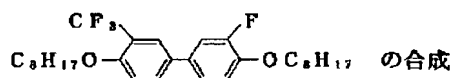


実施例4-(d)において、2-フルオロ-3-トリフ
ルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ヘプチルターフ
フェニル1.46 g並びにオクチルプロマイド0.79 g
に替えて上記(d)で得た2,2,3'-トリフルオ
ロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-
プロピルターフェニル1.39 g並びにプロピルプロマ
イド0.53 gを用い、他は実施例4-(d)と同様に
操作し2,2',3'-トリフルオロ-3-トリフルオ
ロメチル-4''-プロピル-4-プロピルオキシターフ
フェニル0.89 g (58.2%) を得た。

【0097】得られた化合物の純度はHPLCで99.
3%であり、TLCで1スポットであった。またIR測
定の結果及びMass分析で452に分子イオンピーク
が認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた
物質が標記化合物であることを確認した。この化合物を
メトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡
下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0098】実施例14

【化69】

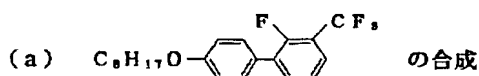


実施例1-(e)において、4'-プロモ-2'-フル
オロ-4-オクチルオキシビフェニル1.5 gに替
えて、実施例3-(a)で得られる4-プロモ-2-フル
オロオクチルオキシベンゼン1.2 gを用い、他は実施
例1-(e)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-
3'-フルオロ-4,4'-ジオクチルオキシビフェニ
ル1.7 g (86.7%) を得た。

【0099】得られた化合物の純度はHPLCで99.
7%であり、TLCで1スポットであった。またIR測
定の結果及びMass分析で496に分子イオンピーク
が認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた
物質が標記化合物であることを確認した。この化合物を
メトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡
下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0100】実施例15

【化70】



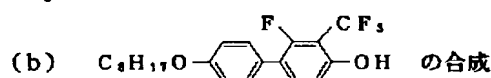
実施例1-(d)において、4-プロモ-2-フルオロ

36

ヨードベンゼン6.7 gに替えて3-プロモ-2-フル
オロベンゾトリフルオリド5.4 gを用い、他は実施例
1-(d)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-2-
フルオロ-4'-オクチルオキシビフェニル8.0 g
(97.8%) を得た。GLC 96.8%, Mass
368 (M⁺)

【0101】

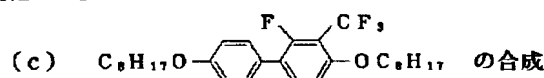
【化71】



実施例4-(c)において、2-フルオロ-3-トリフ
ルオロメチル-4''-ヘプチルターフェニル3.0 gに
替えて上記(a)で得た3-トリフルオロメチル-2-
フルオロ-4'-オクチルオキシビフェニル2.65 g
を用い、他は実施例4-(c)と同様に操作し3-トリ
フルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシ-4'-
オクチルオキシビフェニル1.97 g (71.7%)
を得た。HPLC 96.2%, IR (disk) 332
0 cm⁻¹ (OH)、Mass 384 (M⁺)

【0102】

【化72】

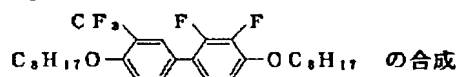


実施例4-(d)において、2-フルオロ-3-トリフ
ルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ヘプチルターフ
フェニル1.46 gに替えて上記(b)で得た3-トリフ
ルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシ-4'-
オクチルオキシビフェニル1.3 gを用い、他は実施例
4-(d)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-2-
フルオロ-4,4'-ジオクチルオキシビフェニル
0.94 g (56.0%) を得た。

【0103】得られた化合物の純度はHPLCで99.
3%であり、TLCで1スポットであった。またIR測
定の結果及びMass分析で496に分子イオンピーク
が認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた
物質が標記化合物であることを確認した。この化合物を
メトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡
下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0104】実施例16

【化73】



実施例1-(e)において、4'-プロモ-2'-フル
オロ-4-オクチルオキシビフェニル1.5 g並びに3-
トリフルオロメチル-4-オクチルオキシビフェニル
ボロン酸1.5 gに替えて、実施例1-(b)で得られる
4-プロモ-2-トリフルオロメチルオクチルオキシベ

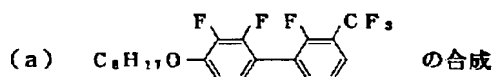
37

ンゼン1. 4 g並びに実施例9-(b)で得られる2, 3-ジフルオロ-4-オクチルオキシフェニルボロン酸1. 35 gを用い、他は実施例1-(e)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-2', 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジオクチルオキシビフェニル1. 86 g (91. 2%)を得た。

【0105】得られた化合物の純度はHPLCで99. 6%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で514に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0106】実施例17

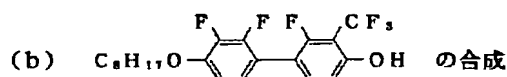
【化74】



実施例1-(d)において、4-ブromo-2-フルオロヨードベンゼン6. 7 g並びに4-オクチルオキシフェニルボロン酸7. 3 gに替えて3-ブromo-2-フルオロベンゾトリフルオリドF5. 4 g並びに実施例9-(b)で得られる2, 3-ジフルオロ-4-オクチルオキシフェニルボロン酸8. 3 gを用い、他は実施例1-(d)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4'-オクチルオキシビフェニル8. 6 g (95. 7%)を得た。GLC 91. 3%, Mass 404 (M⁺)

【0107】

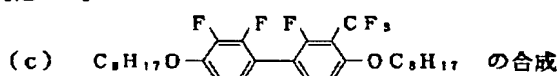
【化75】



実施例4-(c)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4'-ヘプチルターフェニル3. 0 gに替えて上記(a)で得た2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4'-オクチルオキシビフェニル2. 9 gを用い、他は実施例4-(c)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシビフェニル1. 74 g (57. 8%)を得た。HPLC 98. 9%, IR (neat) 3620 cm⁻¹, Mass 420 (M⁺)

【0108】

【化76】



実施例4-(d)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4'-ヘプチルターフ

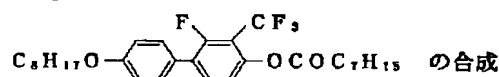
38

エニル1. 46 gに替えて上記(b)で得た2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシビフェニル1. 42 gを用い、他は実施例4-(d)と同様に操作し2, 2', 3'-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-4, 4'-ジオクチルオキシビフェニル1. 19 g (66. 1%)を得た。

【0109】得られた化合物の純度はHPLCで99. 5%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で532に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0110】実施例18

【化77】

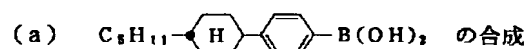


氷冷下、実施例15-(b)で得られる3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシビフェニル1. 5 g, n-オクタン酸0. 61 g, 4-ジメチルアミノピリジン50 mg及び塩化メチレン30 ccから成る混合物にN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド0. 93 gを加え、一昼夜室温攪拌した。反応混合物から吸引濾過により析出物を除き、その濾液を濃縮した後ヘキサン-ベンゼン(2: 1~1: 1)を溶出液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、次いでアセトン-メタノール混合溶媒で再結晶し3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ヘプチルカルボニルオキシ-4'-オクチルオキシビフェニル1. 3 g (65. 3%)を得た。

【0111】得られた化合物の純度はHPLCで99. 4%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で510に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0112】実施例19

【化78】

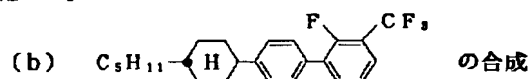


実施例4-(a)において、4'-ブromo-4-ヘプチルビフェニル25 gに替えて4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)ブromoベンゼン23 gを用い、他は実施例4-(a)と同様に操作し4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニルボロン酸10. 4 g (51. 0%)を得た。HPLC 99. 7%

【0113】

39

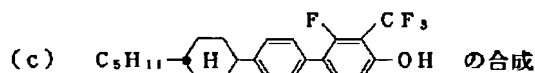
【化79】



実施例1-(d)において、4-ブロモ-2-フルオロヨードベンゼン6.7g並びに4-オクチルオキシフェニルボロン酸7.3gに替えて3-ブロモ-2-フルオロベンゾトリフルオリド5.4g並びに上記(a)で得た4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニルボロン酸8.0gを用い、他は実施例1-(d)と同様に操作し4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロビフェニル8.3g(95.3%)を得た。GLC 99.7%, Mass 392 (M⁺)

【0114】

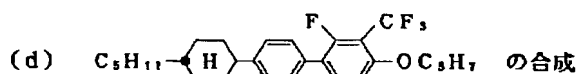
【化80】



実施例4-(c)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ヘプチルターフェニル3.0gに替えて上記(b)で得た4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロビフェニル2.8gを用い、他は実施例4-(c)と同様に操作し4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシビフェニル2.3g(79.3%)を得た。GLC 98.8%, IR (disk) 3600 cm⁻¹ (OH)

【0115】

【化81】



実施例4-(d)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ヒドロキシ-4''-ヘプチルターフェニル1.46g並びにオクチルプロマイド0.79gに替えて上記(c)で得た4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシビフェニル1.38g並びにプロピルプロマイド0.53gを用い、他は実施例4-(d)と同様に操作し4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-プロピルオキシビフェニル1.01g(66.4%)を得た。

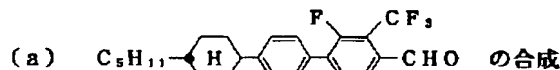
【0116】得られた化合物の純度はHPLCで99.8%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で450に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物を

40

メトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0117】実施例20

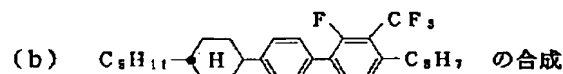
【化82】



アルゴン雰囲気下、実施例19-(b)で得られる4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロビフェニル3.0gのテトラヒドロフラン20cc溶液を-70℃まで冷却した後1.6Mn-ブチルリチウムのヘキサン溶液6ccを滴下し、同温度で2時間攪拌した。この反応混合物にN-ホルミルピペリジン1.2ccを加え、徐々に室温まで戻し一昼夜攪拌した。反応混合物を希塩酸水溶液に注加し、ベンゼンにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサン-ベンゼン(3:1~2:1)を溶出液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ホルミルビフェニル1.0g(31.1%)を得た。GLC 98.8%, IR (disk) 1700 cm⁻¹ (C=O)

【0118】

【化83】



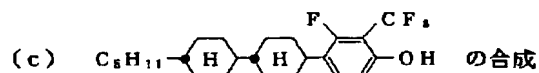
アルゴン雰囲気下、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド1.15gにテトラヒドロフラン15ccを加え、-5℃に冷却した後カリウム-t-ブトキシド0.45gで処理し、さらに室温にて1時間攪拌した。この反応混合物を-5℃に冷却した後上記(a)で得た4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ホルミルビフェニル1.0gのテトラヒドロフラン10cc溶液を滴下し、室温にて一昼夜攪拌した。反応混合物を水に注加し、酢酸エチルにて抽出、水洗を行い、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、残留分をヘキサンを溶出液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-(1-プロペニル)ビフェニル0.64gを得た。次いでこの化合物を酢酸エチル20ccに溶かした後、10%パラジウムカーボン0.06gを加え、室温にて1時間水素添加した。反応混合物を濾過して、パラジウムカーボンを除き、その濾液を濃縮した後、残留分をアセトン-メタノール混合溶媒にて再結晶し、4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-プロピルビフェニル0.41g(3

43

9.7%)を得た。GLC 98.7%

【0125】

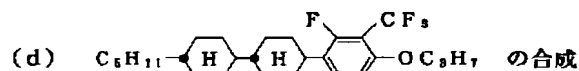
【化88】



実施例4-(c)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4''-ヘプチルターフェニル3.0gに替えて上記(b)で得た3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン2.87gを用い、他は実施例4-(c)同様に操作し3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシ-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン1.74g(58.2%)を得た。HPLC 99.8%, IR(disk) 3380 cm⁻¹ (OH)

【0126】

【化89】

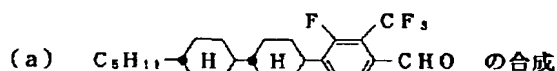


実施例4-(d)において、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-4''-ヘプチルターフェニル1.46g並びにオクチルプロマイド0.79gに替えて上記(c)で得た3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシ-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン1.4g並びにプロピルプロマイド0.53gを用い、他は実施例4-(d)同様に操作し3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-プロピルオキシ-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン1.07g(69.5%)を得た。

【0127】得られた化合物の純度はHPLCで99.7%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で456に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0128】実施例23

【化90】



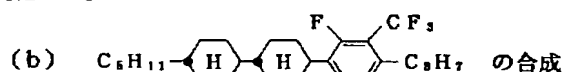
実施例20-(a)において、4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロビフェニル3.0gに替えて実施例22-(b)で得られる3-トリフルオロメチル-2-フルオ

44

ロ-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン3.0gを用い、他は実施例20-(a)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ホルミル-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン1.0g(31.1%)を得た。GLC 97.9%, IR(disk) 1700 cm⁻¹ (C=O)

【0129】

【化91】

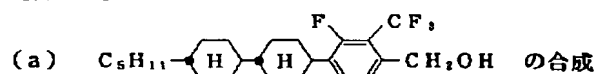


実施例20-(b)において、4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ホルミルビフェニル1.0gに替えて上記(a)で得た3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ホルミル-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン1.0gを用い、他は実施例20-(b)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-プロピル-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン0.5gを得た。

【0130】得られた化合物の純度はHPLCで99.6%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で440に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物をメトラ-ホットステージFP-82を用い、偏光顕微鏡下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0131】実施例24

【化92】

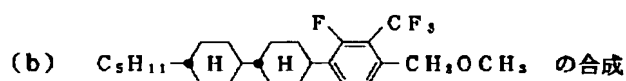


実施例21-(a)において、4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ホルミルビフェニル0.95gに替えて実施例23-(a)で得られる3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ホルミル-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン0.95gを用い、他は実施例21-(a)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシメチル-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル]ベンゼン0.95g(100%)を得た。GLC 95.9%, IR(disk) 3320 cm⁻¹ (OH)

【0132】

50

【化93】



実施例21-(b)において、4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシメチルピフェニル0.95gに替えて上記(a)で得た3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ヒドロキシメチル-(トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル)ベンゼン0.95gを用い、他は実施例21-(b)と同様に操作し3-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-メトキシメチル-(トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-シクロヘキシル)ベンゼン0.8g(81.6%)を得た。

【0133】得られた化合物の純度はHPLCで99.7%であり、TLCで1スポットであった。またIR測定の結果及びMass分析で442に分子イオンピークが認められたこと並びに用いた原料の関係から得られた物質が標記化合物であることを確認した。この化合物を

下にて相変化を観察した。その結果を表4に示す。

【0134】実施例25

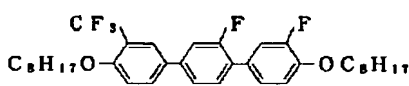
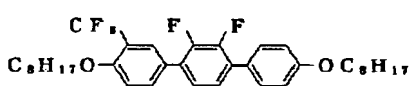

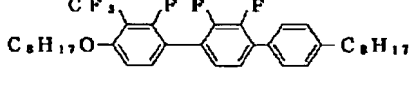
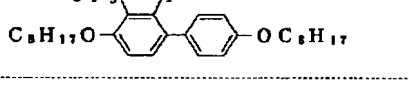
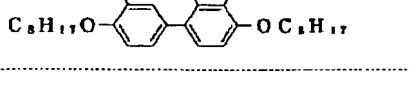
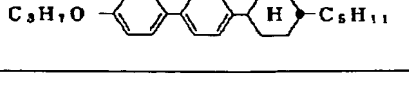
下記の方法により算出した実施例化合物の誘電率異方性($\Delta\epsilon$)を表1に示す。垂直配向セル(EHC社製、配向剤：ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド)並びに水平配向セル(EHC社製、配向剤：日立化成ポリイミドLX-1400)を用い、それぞれの空セル時静電容量 C_1 並びに C_2 を、General Radio社製1620A型キャパシタンスブリッジにて測定した($\pm 0.5V$, $1kHz$ 正弦波)。次に、2種のセルに測定試料を封入し、前記同様に垂直配向セル並びに水平配向セルの静電容量 C_3 並びに C_4 をそれぞれ測定し、下式より $\Delta\epsilon$ を算出した。

$$\Delta\epsilon = [C_3 / C_1] - [C_4 / C_2]$$

【0135】

【表1】

表 1

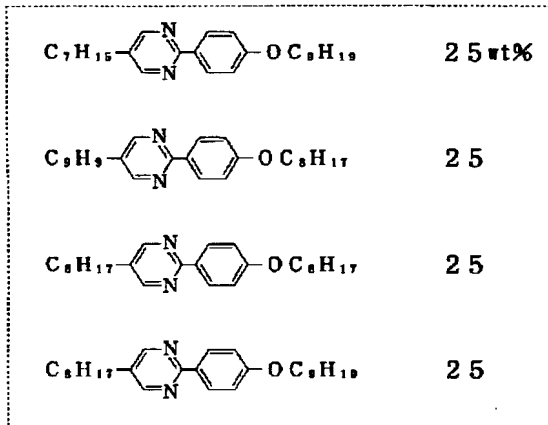
実施例番号	構造式	$\Delta\epsilon$	測定温度(°C)
6		-3.7	25
7		-4.2	25
10		-7.8	40
12		-8.8	25
15		-4.9	0
16		-4.1	-3
19		-5.0	30

47

【0136】これらの化合物は $\Delta\epsilon$ が大きな負の材料であり、液晶組成物を作成する際に、所望の $\Delta\epsilon$ を付与するための成分材料として使用することができる。

【0137】実施例26

【化94】



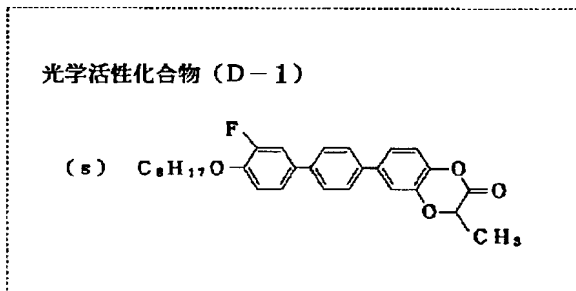
上記4種類のフェニルピリミジン化合物からなる母体液晶(B-1)を調製した。

【0138】その相転移温度を下記に示す。

C Sc S_A Ne I
 ・ 24 ・ 56 ・ 67 ・ 71 ・ (単位 °C)

【0139】

【化95】



30

*
表 2

	カイラル C Sc S _A Ne I	Ps(nC/cm ²)	τ (μ sec)	θ (°)	$\Delta\epsilon$
M-1	・ 21 ・ 50.1 ・ 69.1 ・ 71.6 ・	+3.3	125	20.6	-0.2
M-2	・ 7 ・ 58.9 ・ 63.2 ・ 70.2 ・	+3.8	128	26.0	-0.5

表2に示されているように、カイラルSc組成物(M-1)に比べて、本発明化合物を添加したカイラルSc組成物(M-2)はカイラルSc相温度範囲が大幅に拡張されていると共に θ が大きく広がっているにも拘らず τ は殆ど変化していないことが認められる。また、高々10wt%添加しただけで $\Delta\epsilon$ を負に大きくしていることが判る。

【0142】実施例27

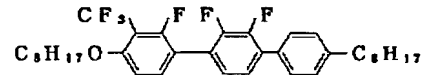
市販のネマチック液晶組成物であるZLI-1132 50

48

*母体液晶(B-1)96.7wt%と光学活性化合物(D-1)3.3wt%とから成るカイラルSc組成物(M-1)を調製した。

【0140】カイラルSc組成物(M-1)90wt%に実施例12で得られた

【化96】



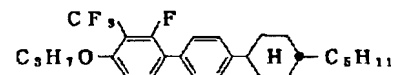
- 10 10wt%を添加し、カイラルSc組成物(M-2)を調製した。調製した組成物をそれぞれ別に、ポリイミドを塗布し、ラビング処理を施した透明電極付きガラス基板から作成した2 μ mギャップの液晶セル(EHC社製)に注入して各液晶素子を作成し、それぞれを2枚の偏光板に挟んで、試験材料を作製し、 ± 5 V/ μ m、200Hzの矩形波を印加して、透過光強度の変化から τ (応答時間)を、またソーヤー、タワー法にてPs(自発分極)を、印加電圧の極性反転時の消光位の移動角度から θ (チルト角)をそれぞれ測定した。さらに、相転移温度並びに $\Delta\epsilon$ (実施例25参照)を測定した。その結果を表2に示す。

【0141】

【表2】

(メルク社製)90wt%と実施例19の

【化97】



10wt%とから成るネマチック液晶組成物(M-3)を調製し、ZLI-1132および組成物M-3の諸物性を測定した。その結果を表3に示す。

【0143】

【表 3】

表 3

	$T_{NI}(^{\circ}\text{C})$	Δn	$V_{th}(\text{volt})$	$V_{sat}(\text{volt})$	$\tau(\text{msec})$
ZLI-1132	72.3	0.141	1.75	2.45	42.6
M-3	70.5	0.134	1.64	2.28	42.3

Δn はアッベ式屈折計（アタゴ社製）を用い、25℃の恒温水を循環しながら、正常光の屈折率（ n_o ）並びに異常光の屈折率（ n_e ）を測定し、式 $\Delta n = n_e - n_o$ から求めた。

【0144】 V_{th} 、 V_{sat} は、TN配向セル（EHC社製、セル厚9 μm 、ラビング角度90°）に試料を封入し、これを分光光度計（日立社製 320型）の測光部に設置し、セルの入射光側と出射光側に偏光フィルターをノーマリーホワイト状態（電圧無印加時に光を透過させる状態）になるように設置し、ファンクションジェネレーター（Hewlett Packard社製 3311A型）を用いて前記セルに1KHz矩形波電圧を印加し、測定光波長550nmにて印加電圧に対する光の透過率特性を測定し、透過率が90%を示す時の電圧を V_{th} 、10%を示す時の電圧を V_{sat} として測定した。

【0145】表3に示すように、本発明化合物を添加することによって、 T_{NI} （ネマチック相から等方性液体

への転移温度）や τ （応答時間）は殆ど変化しないものの、 V_{th} （閾値電圧）並びに V_{sat} （飽和電圧）が低下していることが判る。このことは、本発明化合物を使用することによりより低電圧駆動が可能となることを意味している。また、 Δn （屈折率異方性）も小さくしている。

【0146】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明に係るトリフルオロメチルベンゼン誘導体は、液晶組成物の調製にあたり、所望の特性を有する液晶組成物を調製するために有用な材料となるものであり、特に大きな負の $\Delta\epsilon$ を有していることから、 $\tau-V_{min}$ モード用あるいは高周波重畳法の強誘電性液晶組成物、さらに、ECB型のネマチック液晶組成物等の液晶性材料として極めて優れた効果をもたらすものである。

【0147】

【表4】

表 4 相転移温度 (°C)

実施例番号	C	S _a	S _c	S _b	N _c	I
1	・ 49.3		・ 76.9		・ 97.8	・
2	・ 34.3		・ 38.8		・ 63.2	・
3	・ 60.3		・ 89.0	・ 108.4	・ 109.1	・
4	・ 70.6		・ 76.0		・ 90.8	・
5	・ 60.2		・ 113.4		・ 123.3	・
6	・ 61.0		・ 66.7	・ 85.7	・ 86.7	・
7	・ 38.2		・ 81.4		・ 98.6	・
8	・ 37.0		・ 39.0		・ 62.2	・
9	・ 60.1		・ 84.7	・ 91.6	・ 98.1	・
10	・ 56.3		・ 69.1		・ 89.5	・
11	・ 77.2		(・ 47.7)		・ 98.5	・
12	・ 21.0		・ 32.1		・ 51.8	・
13	・ 107.6				(・ 49.4)	・
14	・ 34.0					・
15	・ 0		(・ -8.7)		・ 13.9	・
16	・ 21.0			(・ -2.0)	(・ 0)	・
17	・ 31.0					・
18	・ 12.0				(・ -2.4)	・
19	・ 39.3			・ 44.8	・ 74.6	・
20	・ 54.0			(・ 11.8)	(・ 17.3)	・
21	・ 55.1			(・ -4.3)	(・ 16.6)	・
22	・ 22.7*	・ 85.9			・ 105.6	・
23	・ 30.7*	・ 72.3				・
24	・ 74.7*	(・ 73.9)				・

注：* は DSC 測定による。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 7 C 69/63

69/76

69/94

C 0 9 K 19/12

19/30

19/44

19/46

G 0 2 F 1/19

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 9546-4H

9546-4H

9279-4H

9279-4H

9279-4H

9279-4H

5 0 1